

PCT/JP 03/13792

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.10.03

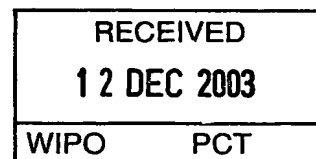
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 2 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 4 8 4 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 4 8 4 6]

出 願 人
Applicant(s): 大丸産業株式会社
矢崎総業株式会社

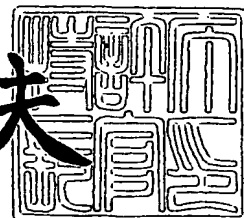


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-42678

【提出日】 平成14年10月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都台東区駒形 2 - 1 - 1 3 大和ポリマー株式会社
内

【氏名】 山本 新治

【発明者】

【住所又は居所】 長崎県長崎市横尾四丁目 7 - 5

【氏名】 江頭 誠

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県裾野市御宿 1 5 0 0 矢崎総業株式会社内

【氏名】 八木 清

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県裾野市御宿 1 5 0 0 矢崎部品株式会社内

【氏名】 牛島 均

【特許出願人】

【住所又は居所】 東京都墨田区東向島三丁目 1 7 番 8 号

【氏名又は名称】 大丸産業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000006895

【氏名又は名称】 矢崎総業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002922

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂組成物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シランカップリング剤及びシリカ粒子を含有することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 2】 ポリアミド繊維中にシリカ粒子を含有していることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリアミド繊維中にシリカ粒子を含有していないことを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 4】 シリカ粒子の含有量が、ポリオレフィン 100 重量部に対して 1～100 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 5】 ポリオレフィンとポリアミド繊維の存在比が 5：5～9：1（ポリオレフィン：ポリアミド）であることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 6】 ポリオレフィンとポリアミド繊維の存在比が 8：2（ポリオレフィン：ポリアミド）であることを特徴とする請求項 5 記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 7】 繊維状に分散したポリアミドの平均繊維径が 1 μ m 以下であり、アスペクト比が 20 以上、1,000 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 8】 少なくとも、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物とシリカ粒子とを混練することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】 少なくとも、ポリオレフィン、シランカップリング剤及びシリカ粒子からなる樹脂組成物とポリアミドとを混練することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

【請求項 10】 少なくとも、ポリオレフィン、ポリアミド、シランカップリング剤及びシリカ粒子を混練することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物

の製造方法。

【請求項 11】 シリカ粒子の添加量が、ポリオレフィン 100 重量部に対して 1～100 重量部であることを特徴とする請求項 8 記載のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

【請求項 12】 シリカ粒子の添加量が、ポリオレフィン 100 重量部に対して 1～60 重量部であることを特徴とする請求項 9 または 10 記載のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

【請求項 13】 ポリオレフィンとポリアミドの添加量比が 5：5～9：1（ポリオレフィン：ポリアミド）であることを特徴とする請求項 8～10 のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

【請求項 14】 ポリオレフィンとポリアミドの添加量比が 8：2（ポリオレフィン：ポリアミド）であることを特徴とする請求項 13 記載のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオレフィン樹脂組成物およびその製造方法に関する。詳細には、耐磨耗性、難燃性に優れ、かつその他の強度や弾性率等が更に向上したポリオレフィン樹脂組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリオレフィン樹脂は軽く成形が容易である程度の機械的強度を備えているので広い範囲に使用されている。しかし、強度や弾性率が必要な場合はガラス繊維、タルク、クレー、タンカル等を添加するが、加工性や軽量性が損なわれたり、成形品の外観が悪くなる場合があり、このような欠点を改良したポリオレフィン樹脂が求められていた。

【0003】

例えば、ポリプロピレンとポリアミドの界面での剥離のない軽量複合繊維が開示されている（例えば、特許文献 1、2 及び 3 参照。）。芯鞘繊維でポリプロピ

レンの染色性を改善を目的としている。しかし、これらの方法や繊維は口径の小さな紡糸ノズルから押し出し、高速紡糸したり溶媒処理、その他溶融して太さ 0.1～1 デニール (d) の極細繊維を得るのが目的であったので生産性が悪く経済的な製法とは言えない。またこれらの繊維は極細繊維の連続繊維であって光沢や風合の良い織物、合成皮革の素材として優れているがゴムや樹脂に充填して混練する場合には連続繊維であるために混練による分散が困難であった。

【0004】

高分子化学, 29, 324, 265 (1972) 及び高分子論文集, 47, 4, 331 (1990) には無水マレイン酸変性ポリプロピレンを少量介在させたナイロン／ポリプロピレンブレンド系では両者の相溶性が向上して分散粒子径を極めて小さくして機械的性質 (耐衝撃性, 引張強度) を向上させている。しかしブレンド比 = 50/50 付近で機械的性質が著しく低下した。ポリアミド繊維が微細にポリオレフィンマトリックス中に分散した組成物が開示された (例えば、特許文献 4 参照。)。この組成物はゴムや樹脂の強化材料として有望でありポリオレフィンを加えると加工性、強度及び弾性率が向上する。

【0005】

また、ポリオレフィンを 99～90 重量部、ポリアミド繊維を 1～10 重量部含有する組成物が開示された (例えば、特許文献 5 参照。)。この組成物は成形加工性、軽量性に優れると共に強度や弾性率、寸法安定性も良好である。しかしながら、この特許文献 5 に開示の組成物には、耐磨耗性については改善がなされていない。

【0006】

【特許文献 1】

特開平 3-279419 号公報 (第 2 頁)

【特許文献 2】

特開平 4-272222 号公報 (第 2 頁)

【特許文献 3】

特開平 4-281015 号公報 (第 2 頁)

【特許文献 4】

特開平 11-106570 号公報 (第 1 頁)

【特許文献 5】

特開平 11-302464 (第 1 頁)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、従来の技術の問題点を解決し、耐磨耗性、難燃性に優れ、かつその他の強度や弾性率等が更に向上したポリオレフィン樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物にシリカ粒子を添加、混練したことにより、混練後の樹脂組成物のゲル分率が向上したことを見出し、本発明を成すに至った。

即ち、本発明は以下の構成からなるものである。

【0009】

- (1) ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シランカップリング剤及びシリカ粒子を含有することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。
- (2) ポリアミド繊維中にシリカ粒子を含有していることを特徴とする前記 (1) のポリオレフィン樹脂組成物。
- (3) ポリアミド繊維中にシリカ粒子を含有していないことを特徴とする前記 (1) のポリオレフィン樹脂組成物。
- (4) シリカ粒子の含有量が、ポリオレフィン 100 重量部に対して 1～100 重量部であることを特徴とする前記 (1) のポリオレフィン樹脂組成物。

【0010】

- (5) ポリオレフィンとポリアミド繊維の存在比が 5：5～9：1 (ポリオレフィン：ポリアミド) であることを特徴とする前記 (1) のポリオレフィン樹脂組成物。
- (6) ポリオレフィンとポリアミド繊維の存在比が 8：2 (ポリオレフィン：ポ

リアミド)であることを特徴とする前記(5)のポリオレフィン樹脂組成物。

(7) 繊維状に分散したポリアミドの平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、アスペクト比が20以上、1,000以下であることを特徴とする前記(1)のポリオレフィン樹脂組成物。

【0011】

(8) 少なくとも、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物とシリカ粒子とを混練することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

(9) 少なくとも、ポリオレフィン、シランカップリング剤及びシリカ粒子からなる樹脂組成物とポリアミドとを混練することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

(10) 少なくとも、ポリオレフィン、ポリアミド、シランカップリング剤及びシリカ粒子を混練することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

【0012】

(11) シリカ粒子の添加量が、ポリオレフィン100重量部に対して1～100重量部であることを特徴とする前記(8)のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

(12) シリカ粒子の添加量が、ポリオレフィン100重量部に対して1～60重量部であることを特徴とする前記(9)または(10)のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

(13) ポリオレフィンとポリアミドの添加量比が5:5～9:1(ポリオレフィン:ポリアミド)であることを特徴とする前記(8)～(10)のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

(14) ポリオレフィンとポリアミドの添加量比が8:2(ポリオレフィン:ポリアミド)であることを特徴とする前記(13)のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

【0013】

(15) 混練を、バンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエクストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機を用いて、ポリオレフィンの融点よ

り 10℃以上、ポリアミド繊維、ポリアミドの融点以下の温度で十分に行うことを特徴とする前記（８）～（９）のいずれかのポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

混練 1：ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物の混練

混練 2：樹脂組成物とシリカ粒子とを混練

【0014】

本発明のポリオレフィン樹脂組成物により、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物よりも、耐磨耗性、難燃性、その他の強度や弾性率等が更に向上した。

この作用機構は、明確ではないが、ポリオレフィン、ポリアミド、シランカップリング剤及びシリカ粒子の混合物等を混練することにより、該混合物中の各成分が、熱履歴、圧力履歴を受けて、図 1 に示すように、シランカップリング剤によるポリオレフィンのシラン変性部とポリアミド繊維のアミド結合部の水素との結合に加えて、かかるポリオレフィンのシラン変性部とシリカ粒子との結合が生じているためと考えられる。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のポリオレフィン樹脂組成物およびその製造方法について詳細に説明する。

本発明に用いられるポリオレフィン樹脂としては、特に限定されず、80～250℃の範囲の融点のものが好ましい。このような好適な例としては、炭素数 2～8 のオレフィンの単独重合体や共重合体及び、炭素数 2～8 のオレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、炭素数 2～8 のオレフィンとアクリル酸或いはそのエステルとの共重合体、炭素数 2～8 のオレフィンとメタアクリル酸或いはそのエステルとの共重合体、及び炭素数 2～8 のオレフィンとビニルシラン化合物との共重合体が好ましく用いられるものとして挙げられる。

【0016】

具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリ

エチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸プロピル共重合体、エチレン・アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン・アクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン・ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルトリエトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルシラン共重合体などがある。また、塩素化ポリエチレンや臭素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどのハロゲン化ポリオレフィンも好ましく用いられる。

【0017】

これらポリオレフィンのなかで特に好ましいものとしては、高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、ポリプロピレン (PP)、エチレン・プロピレンブロック共重合体 (EPBC)、エチレン・プロピレンランダム共重合体 (EPRC)、エチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン・アクリル酸エチル共重合体 (EEA) 及びエチレン・ビニルアルコール共重合体が挙げられ、中でもメルトフローインデックス (MFI) が 0.2~50 g/10 分の範囲のものが最も好ましいものとして挙げられる。これらを1種のみ用いてもよく、2種以上を組合せてもよい。

【0018】

本発明に用いられるポリアミドは、特に限定されず、主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリアミド (以下、ポリアミド) であり、融点 135~350℃の範囲のものが用いられ、しかも前記ポリオレフィンの融点より 20℃以上高いものであり、中でも融点 160~265℃の範囲のものが好ましい。かかるポリアミドとしては、押出し及び延伸によって強靱な繊維を与えるものが好ましいものとして挙げられる。

【0019】

ポリアミドの具体例としてはナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、キシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとピメリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとスペリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとアゼライン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとセバシン酸との重縮合体、テトラメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ドデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、テトラメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体及びドデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体などが挙げられる。

【0020】

これらのポリアミドの内、特に好ましい具体例としては、ナイロン6 (PA6)、ナイロン66 (PA66)、ナイロン12 (PA12)、ナイロン6-ナイロン66共重合体などが挙げられる。これらの1種又は2種以上でもよい。これらのポリアミドは、10,000~200,000の範囲の分子量を有していることが好ましい。

【0021】

本発明に用いられるシランカップリング剤は、特に限定されず、具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、ビニルトリアセチルシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジ

エトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルエチルジメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -[N-（ β -メタクリロキシエチル）-N，N-ジメチルアンモニウム（クロライド）] プロピルメトキシシラン及びスチリルジアミノシランなどが挙げられる。中でも、アルコキシ基などから水素原子を奪って脱離し易い基及び又は極性基とビニル基とを有するものが特に好ましく用いられる。

【0022】

シランカップリング剤は、ポリオレフィン成分とポリアミド成分の合計量 100 重量部に対し、0.1～5.5 重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは 0.2～3.0 重量部の範囲である（シリカ同時添加の場合：0.1～8 重量部（好ましくは 0.2～4 重量部）、シリカ後添加の場合：0.1～5.5 およびシリカにシランカップリング処理）。シランカップリング剤の量が 0.1 重量部よりも少ないと、耐磨耗性、難燃性、強度の高い組成物が得られず、シランカップリング剤の量が 5.5 重量部よりも多いと弾性率に優れた組成物が得られない。シランカップリング剤の量が 0.1 重量部よりも少ないと、ポリオレフィン成分とポリアミド成分とシリカ粒子との間に強固な結合が形成されず、強度の低い組成物しか得られない。一方、シランカップリング剤の量が 5.5 重量部よりも多いと、ポリアミド成分は良好な微細繊維にならないので、やはり弾性率に劣る組成物しか得られない。

【0023】

シランカップリング剤を用いる場合は、有機過酸化物を併用することができる。有機過酸化物を併用することによりポリオレフィン成分の分子鎖にラジカルが形成されシランカップリング剤と反応することによりポリオレフィン成分とシランカップリング剤の反応は促進されるからである。有機過酸化物の使用量はポリ

オレフィン成分 100 重量部に対して 0.01~1.0 重量部である。有機過酸化物としては 1 分間の半減期温度が、ポリオレフィン成分の融点或いはシランカップリング剤成分の融点のいずれか高い方と同じ温度ないし、この温度より 30℃程高い温度範囲であるものが好ましく用いられる。具体的には 1 分間の半減期温度が 110~200℃程度のものが好ましく用いられる。

【0024】

有機過酸化物の具体例としてはジ- α -クミルパーオキサイド、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、*n*-ブチル 4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリネート、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン、2,2,4-トリメチルペンチルパーオキシネオデカネート、 α -クミルパーオキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシネオヘキサネート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシアセート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソフタレートなどが挙げられる。中でも 1 分間の半減期温度が熔融混練温度ないしこの温度より 30℃程高い温度の範囲であるもの、具体的には 1 分半減期温度が 80~260℃程度のものが好ましく用いられる。

【0025】

本発明に用いられるシリカ粒子(カップリング処理、CVD法等、表面処理剤、処理方法等により表面処理されたものを含む)としては、特に限定されないが、その粒径サイズとしては、好ましくは 1nm~100 μ mであり、特に好ましくは 1nm~100nmである。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物における該シリカ粒子の含有量としては、特に限定されないが、該ポリオレフィン樹脂組成物 100 重量部に対して 1~100 重量部が好ましく、より好ましくは 1~60 重量部である。

60 重量部を超えると、強度が得られないことがある。

また、1 重量部未満であると、前述のシランカップリング剤とシリカ粒子間の水素結合部分が少なくなるため、やはり、所望の耐磨耗性、強度が得られない。

しかし、実際には、該シリカ粒子の好ましい含有量は、本発明のポリオレフィン樹脂組成物の製造時における混練条件等によって異なるため、該混練時に適宜好ましい量を選択すればよい。

【0026】

本発明のポリオレフィン樹脂組成物におけるポリアミド成分は、その殆どが微細な繊維として上記マトリックス中に均一に分散している。具体的にはその70重量部、好ましくは80重量部、特に好ましくは90重量部以上が微細な繊維として分散している。ポリアミド成分の繊維は、平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下で平均繊維長が $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。アスペクト比（繊維長／繊維径の比）は20以上であり1,000以下であることが好ましい。そして、ポリオレフィン成分はポリアミド成分と界面で結合している。

【0027】

本発明のポリオレフィン樹脂組成物におけるポリオレフィン成分とポリアミド成分の存在比は、特に限定されないが、5：5～9：1（ポリオレフィン：ポリアミド）が好ましく、より好ましくは、8：2（ポリオレフィン：ポリアミド）である。

ポリオレフィン成分の存在比が5未満であると伸びが低下するので、好ましくない。ポリアミド成分の存在比が1未満であると弾性率或いは強度の向上効果が少なく、また5より多いと成形品の伸びが悪い。

【0028】

次に本発明のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法について説明する。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法は以下の2形態に大別される。

(A) 予め作成された、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物とシリカ粒子とを混練する。

(B) ポリオレフィン、ポリアミド、シランカップリング剤及びシリカ粒子を混練する。

【0029】

(A) の製造方法形態における、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物の製造方法は、特に限定されないが、例えば

以下の工程から製造される。

(1) ポリオレフィン成分 ((a) 成分) とシランカップリング剤 ((c) 成分) とを熔融混練して化学変成する工程、(2) ((c) 成分で化学変成した (a) 成分に (b) 成分のポリアミド成分 ((b) 成分) を (b) 成分の融点以上で熔融混練する工程、(3) ((c) 成分で化学変成した (a) 成分に (b) 成分のポリアミドを (b) 成分の融点以上で熔融混練・化学変成して押出す工程、(4) 熔融混練・化学変成した押出物を (a) 成分の融点以上でしかも (b) 成分の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する工程、(5) 延伸又は圧延した組成物を室温に冷却してペレタイズする工程、(6) 必要なら得られたペレットに残余の (a) 成分のポリオレフィンを追加して (b) 成分の融点以下で熔融混練して冷却してペレタイズする工程、からなる。

【0030】

(1) (a) 成分のポリオレフィンと (c) 成分のシランカップリング剤とを熔融混練 (以下同様) して化学変成する工程について説明する。熔融混練温度は (a) 成分の融点以上である。融点より 30℃ 高い温度である。融点より 30℃ 高い温度で熔融混練すると (c) 成分のシランカップリング剤と反応して化学変成される。熔融混練は樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としてはバンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に熔融混練が行える点で二軸混練機が最も好ましい (以下の各工程でも同様である)。

【0031】

(2) (c) 成分で化学変成した (a) 成分に (b) 成分のポリアミドを (b) 成分の融点以上で熔融混練する工程について説明する。熔融混練温度は (b) 成分の融点以上である。融点より 10℃ 高い温度である。熔融混練温度が (b) 成分の融点より低いと混練できず、繊維状に分散しないので、融点より高い温度、特に好ましくは 20℃ 高い温度で熔融混練する。

【0032】

(3) (c) 成分で化学変成した (a) 成分に (b) 成分のポリアミドを (b)

) 成分の融点以上で熔融混練・化学変成して押出す工程について説明する。押出しする工程において得られた混練物を紡糸口金或いはインフレーションダイ又は Tダイから押出す。紡糸、押出しのいずれも成分 (b) の融点より高い温度で実施する必要がある。具体的には、(b) 成分の融点より高い温度、この融点より 30℃ 高い温度の範囲で実施することが好ましい。本工程で成分 (b) の融点より低い温度で熔融・混練を行っても、混練物は (a) 成分からなるマトリックス中に (b) 成分の微細な繊維が分散した構造にはならない。従って、かかる混練物を紡糸・延伸しても、(b) 成分は微細な繊維にはなり得ない。

【0033】

(4) 熔融混練・化学変成した押出物を (a) 成分の融点以上でしかも (b) 成分の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する工程について説明する。押出された紐状乃至糸状紡糸は、連続的に冷却、延伸、又は圧延処理して行われる。冷却・延伸又は圧延処理は、(b) 成分の融点より 10℃ 以下の低い温度で行われる。延伸及び圧延することにより、より強固な繊維が形成されるので繊維強化樹脂組成物としての特性がより発揮できるのでより好ましい。延伸又は圧延は、例えば混練物を紡糸口金から押し出して紐状ないし糸状に紡糸し、これをドラフトを掛けつつホビンなどに巻き取る。または、切断してペレットにするなどの方法で実施できる。ここでドラフトを掛けるとは、紡糸口金速度より巻取速度を高くとることを言う。巻取速度／紡糸口金速度の比 (ドラフト比) は、1.5～100 の範囲とすることが好ましく、更に好ましくは 2～50 の範囲、特に好ましくは 3～30 である。

【0034】

(5) 延伸又は圧延した組成物を室温に冷却してペレタイズする工程について説明する。ペレット化することにより樹脂やゴム成分などを追加して均一に混練できるから、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物としてはペレット状のものをを用いることが好ましい。ペレット状の樹脂組成物を用いれば、樹脂組成物はゴムや樹脂と均一に混練でき、微細な繊維が均一に分散したポリアミド繊維強化樹脂組成物が容易に得られるからである。

【0035】

上記各第1、第2、第3、第4及び第5工程は工程毎に分離して説明したが、(a)成分、(b)成分、(c)成分及び有機過酸化物などを供給できる第1供給口、第2供給口、第3供給口、第4供給口及び第5供給口を有し、且つ各供給口に対応する第1混練帯、第2混練帯、第3混練帯、第4混練帯及び第5混練帯を有する二軸混練機を用いて一括して連続的なプロセスで処理することも可能である。そうすることにより経済的、安定した、安全な製造方法になる。

【0036】

上記のようにして得られた、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物とシリカ粒子とを混練する方法としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物((X)成分)のペレットとシリカ粒子((d)成分)とを、バンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルuder、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などを用いて、ポリオレフィンの融点より10℃以上、ポリアミド融点以下で加熱混練する方法等が挙げられる。

上記の加熱混練により(d)成分が、(X)成分に含まれるシランカップリング剤との間で水素結合が形成されるものと推測される。上記のように加熱混練されたものは、押出し、延伸又は圧延、ペレタイズすることが好ましい。

【0037】

(B)の製造方法形態における、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤、シリカ粒子からなる樹脂組成物の製造方法は、特に限定されないが、例えば以下の工程から製造される。

(1) ポリオレフィン成分((a)成分)とシランカップリング剤((c)成分)とを熔融混練して化学変成する工程、(2) (c)成分で化学変成した(a)成分に(b)成分のポリアミド成分((b)成分)とシリカ粒子((d)成分)を(b)成分の融点以上で熔融混練する工程、(3) (c)成分で化学変成した(a)成分に(b)成分のポリアミドを(b)成分の融点以上で熔融混練・化学変成して押出す工程、(4) 熔融混練・化学変成した押出物を(a)成分の融点以上でしかも(b)成分の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する工程、(5) 延伸又は圧延した組成物を室温に冷却してペレタイズする工程、(6)

必要なら得られたペレットに残余の (a) 成分のポリオレフィンを追加して (b) 成分の融点以下で溶融混練して冷却してペレタイズする工程、からなる。

【0038】

(1) (a) 成分のポリオレフィンと (c) 成分のシランカップリング剤と (d) 成分のシリカ粒子とを溶融混練 (以下同様) して化学変成する工程について説明する。溶融混練温度は (a) 成分の融点以上である。融点より 30℃ 高い温度である。融点より 30℃ 高い温度で溶融混練すると (c) 成分のシランカップリング剤と反応して化学変成される。溶融混練は樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としてはバンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルuder、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に溶融混練が行える点で二軸混練機が最も好ましい (以下の各工程でも同様である)。

【0039】

(2) (c) 成分で化学変成した (a) 成分に (b) 成分のポリアミドを (b) 成分の融点以上で溶融混練する工程について説明する。溶融混練温度は (b) 成分の融点以上である。融点より 10℃ 高い温度である。溶融混練温度が (b) 成分の融点より低いと混練できず、繊維状に分散しないので、融点より高い温度、特に好ましくは 20℃ 高い温度で溶融混練する。

【0040】

(3) (c) 成分で化学変成した (a) 成分に (b) 成分のポリアミドを (b) 成分の融点以上で溶融混練・化学変成して押出す工程について説明する。押出しする工程において得られた混練物を紡糸口金或いはインフレーションダイ又は Tダイから押出す。紡糸、押出しのいずれも成分 (b) の融点より高い温度で実施する必要がある。具体的には、(b) 成分の融点より高い温度、この融点より 30℃ 高い温度の範囲で実施することが好ましい。本工程で成分 (b) の融点より低い温度で溶融・混練を行っても、混練物は (a) 成分からなるマトリックス中に (b) 成分の微細な繊維が分散した構造にはならない。従って、かかる混練物を紡糸・延伸しても、(b) 成分は微細な繊維にはなり得ない。

【0041】

(4) 熔融混練・化学変成した押出物を (a) 成分の融点以上でしかも (b) 成分の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する工程について説明する。押出された紐状乃至糸状紡糸は、連続的に冷却、延伸、又は圧延処理して行われる。冷却・延伸又は圧延処理は、(b) 成分の融点より 10℃以下の低い温度で行われる。延伸及び圧延することにより、より強固な繊維が形成されるので繊維強化樹脂組成物としての特性がより発揮できてより好ましい。延伸又は圧延は、例えば混練物を紡糸口金から押し出して紐状ないし糸状に紡糸し、これをドラフトを掛けつつホビンなどに巻き取る。または、切断してペレットにするなどの方法で実施できる。ここでドラフトを掛けるとは、紡糸口金速度より巻取速度を高くとることを言う。巻取速度／紡糸口金速度の比（ドラフト比）は、1.5～100の範囲とすることが好ましく、更に好ましくは2～50の範囲、特に好ましくは3～30である。

【0042】

(5) 延伸又は圧延した組成物を室温に冷却してペレタイズする工程について説明する。ペレット化することにより樹脂やゴム成分などを追加して均一に混練できるから、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物としてはペレット状のものをを用いることが好ましい。ペレット状の樹脂組成物を用いれば、樹脂組成物はゴムや樹脂と均一に混練でき、微細な繊維が均一に分散したポリアミド繊維強化樹脂組成物が容易に得られるからである。

【0043】

上記各第1、第2、第3、第4及び第5工程は工程毎に分離して説明したが、(a) 成分、(b) 成分、(c) 成分、(d) 成分及び有機過酸化物などを供給できる第1供給口、第2供給口、第3供給口、第4供給口及び第5供給口を有し、且つ各供給口に対応する第1混練帯、第2混練帯、第3混練帯、第4混練帯及び第5混練帯を有する二軸混練機を用いて一括して連続的なプロセスで処理することも可能である。そうすることにより経済的、安定した、安全な製造方法になる。

【0044】

上記の加熱混練により、(a) 成分が (c) 成分と反応して化学変性され、(

b) 成分が (a) 成分からなるマトリックス中に (b) 成分の微細な繊維が分散した構造になる。さらに (b) 成分の微細な繊維より微細な (a) 成分のひげ状繊維が、(b) 成分の繊維表面に形成する場合がある。また、このとき (b) 成分も (c) 成分で化学変性される。(d) 成分は、(c) 成分で化学変性された部分と化学結合し (a) 成分と (b) 成分を部分的に架橋した状態を作り上げると推察され、ゲル分率が (d) 成分を添加しない場合よりも高い値となり、種々の特性を向上させている。

【0045】

本発明のポリオレフィン樹脂組成物には、このほかカーボンブラック、ホワイトカーボン、活性炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、フェライト、ゼオライト、ハイスチレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変成メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂などの補助剤、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、タルク、雲母、亜鉛華、モンモリロナイト、ワラストナイト、硫酸バリウムなど各種の充填剤、アミン・アルデヒド類、アミン・ケトン類、アミン類、フェノール類、イミダゾール類、含硫黄系酸化防止剤、含燐系酸化防止剤などの安定剤及び各種顔料を含んでいてもよい。

【0046】

【実施例】

以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例及び比較例において、ポリオレフィン樹脂組成物の物性は以下のようにして測定した。

【0047】

ゲル分率：；樹脂組成物をステンレス製のメッシュ容器に入れ、キシレン中に 120℃、24 時間浸漬した後の重量を、浸漬前の重量の百分率で示した。

繊維形状：；形態・分散性と平均繊維径： 樹脂組成物をキシレンに溶解して繊維分を取り出し洗浄した後、走査型電子顕微鏡で観察し、微細な繊維で分散している場合は分散性良好、微細な繊維やフィルム状で凝集した場合は分散不良と評価した。分散性良好な場合は、分散した微細繊維 200 本について、上記の走査

型電子顕微鏡で繊維径を測定し、その平均を求めて平均繊維径とした。

引張強度・引張弾性率・伸び: ; ASTM D638 に準じて温度 23℃、引張速度 50 mm/min で、引張強度、引張弾性率及び伸びを求めた。

難燃性: ; JIS K7201-2 に準じて温度 23℃での酸素指数を求めた。

試験片の型は IV (長さ: 80~150、幅: 6.5 ± 0.5 、厚さ: 3 ± 0.25) を用いた。点火方法は A 法 (上端表面点火) を用いた。

【0048】

耐摩耗性 (スクレープ特性) : ;

耐摩耗性試験方法

図 2 に示す通り、シート固定下治具にサンプルシート (0.3 mm 厚に成形) を乗せ、その上からシート固定上治具をかぶせてサンプルシートを固定し、シート固定上治具の穴から見えているサンプルシートに以下の処置をする。

- 1) $\phi 0.45 \pm 0.01$ mm のピアノ線を治具の長手方向に対して直角になるように設置する。
- 2) ピアノ線を 55 ± 5 サイクル/分 (1 サイクルは 1 往復運動からなる) となるように動かす。
- 3) その際、 7 ± 0.05 N の荷重をピアノ線にかける。
- 4) 磨耗長さは 15 mm とする。

ピアノ線が下治具に接触したときのピアノ線往復回数を記録する。

ピアノ線は 1 回毎に取り替える。

3 回測定し、3 回の最小値を耐摩耗性値とする。

【0049】

〔処方例 1〕

ポリオレフィン ((a) 成分) として低密度ポリエチレン [宇部興産社製, F522, 融点 110℃, MFR = 5.0 (g/10 min)] 100 重量部に、シランカップリング剤 ((c) 成分) として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.0 重量部と酸化防止剤のイルガノックス 1010 を 0.5 重量部及び過酸化物としてジ- α -キミルパーオキサイド (濃度 40%) を 0.5 重量部を混合して 170℃に加熱した 45 ϕ の二軸押出機に投入し混練してペレッ

ト化したシラン変性ポリエチレンを得た。得られたシラン変性ポリエチレン全量とポリアミド（（b）成分）としてナイロン6（宇部興産社製，1030B，融点215～225℃）50重量部と更にイルガノックス1010を0.5重量部を235℃に設定した3mmφのダイスを付けた二軸押出機に投入して混練、ダイスよりストランド状に押し出し、空気中で冷却して引き取りロールでドラフト比7で引取り5インチロール間で室温で1.5倍延伸してペレタイズした。ペレット化した形状は径1mm，長さ3mmであった。得られたペレットを熱トルエンでポリエチレンを溶出した。不溶分は攪拌羽根にまとわりつかず，懸濁液は均一であった。不溶分を走査型電子顕微鏡で観察すると径が0.3μmの微細な繊維状であった。

【0050】

又、上記得られたペレット全量とシリカ粒子（（d）成分）として〔日本アエロジル社製，アエロジルR972，粒径16nm〕10重量部を混合して140℃に加熱した2本ロールミルに投入し混練してシート化し、ペレタイザーを用いてペレット化したポリオレフィン樹脂組成物を得た。

【0051】

〔処方例2～5〕

（a）成分と（b）成分の配合比を下記表1の通りに変更した以外は、上記処方例1と同様にポリオレフィン樹脂組成物を得た。

【0052】

〔処方例6〕

上記処方例1と同じ操作で得られたシラン変性ポリエチレン全量と（d）成分〔上記処方例1で用いたものと同じシリカ粒子〕10重量部を混合して140℃に加熱した2本ロールミルに投入し混練してペレット化したシリカ粒子分散ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

上記の得られたシリカ粒子分散ポリオレフィン樹脂組成物に（b）成分〔上記処方例1で用いたものと同じ〕20重量部と更にイルガノックス1010を0.5重量部を、上記処方例1と同様に、235℃に設定した3mmφのダイスを付けた二軸押出機に投入して混練、ダイスよりストランド状に押し出し、空気中で冷

却して引き取りロールでドラフト比7で引取り5インチロール間で室温で1.5倍延伸してペレタイズし、ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

【0053】

〔処方例7〕

上記処方例1と同じ操作で得られたシラン変性ポリエチレン全量と(d)成分〔上記処方例1で用いたものと同じシリカ粒子〕10重量部と(b)成分〔上記処方例1で用いたものと同じ〕20重量部と更にイルガノックス1010を0.5重量部を、上記処方例1と同様に、235℃に設定した3mmφのダイスを付けた二軸押出機に投入して混練、ダイスよりストランド状に押し出し、空気で冷却して引き取りロールでドラフト比7で引取り5インチロール間で室温で1.5倍延伸してペレタイズし、ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

【0054】

〔処方例8～11〕

(d)成分〔上記処方例1で用いたものと同じシリカ粒子〕の添加量を下記表1の通りに変更した以外は、処方例4と同様にポリオレフィン樹脂組成物を得た。

〔処方例12〕

(d)成分〔上記処方例1で用いたものと同じシリカ粒子〕を添加しなかったこと以外は、処方例3と同様にポリオレフィン樹脂組成物を得た。

【0055】

なお、上記の処方により得られたポリオレフィン樹脂組成物のペレットを、150℃に加熱したブラベンダープラストグラフで5分混練し2mmの厚さに120℃でプレスする等の成形処理を行い、引張試験等に供した。

処方例1～12の成分配合と得られた特性値を下記表に示す。

【0056】

【表 1】

	処方例	1 (実施例)	2 (実施例)	3 (実施例)	4 (実施例)	5 (実施例)
配合	ポリオレフィン:ポリアミド	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
	シリカ粒子 (重量部)	10	10	10	10	10
特性値	シリカ粒子の添加時期	後添加	後添加	後添加	後添加	後添加
	繊維分散性	良	良	良	良	良
	平均繊維径 μm	1	1	1	1	1
	ゲル分率 %	63	53	42	29	23
	難燃性(酸素指数)	20.7	20.4	20.1	19.7	19.0
	引張強度 MPa	28	28	29	20	18
	伸び %	21	30	41	80	120
	耐磨耗性 (回)	380	300	260	240	210

	処方例	6 (実施例)	7 (実施例)	8 (実施例)	9 (実施例)	10 (実施例)	11 (比較例)	12 (比較例)
配合	ポリオレフィン:ポリアミド	8:2	8:2	8:2	8:2	8:2	8:2	7:3
	シリカ粒子 (重量部)	10	10	30	60	100	0	0
特性値	シリカ粒子の添加時期	先添加	同時添加	後添加	後添加	後添加		
	繊維分散性	良	良	良	良	良	良	良
	平均繊維径 μm	2	2	1	1	1	1	1
	ゲル分率 %	30	29	44	52	62	23	35
	難燃性(酸素指数)	19.7	19.6	19.9	20.6	21.8	19.2	19.6
	引張強度 MPa	21	21	19	20	22	19	28
	伸び %	86	83	31	10	8	80	40
	耐磨耗性 (回)	243	230	310	420	480	60	80

【0057】

上記表より、ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シランカップリング剤及びシリカ粒子を含有するポリオレフィン樹脂組成物は、それらを全て含まないものに比べ、ゲル分率が高いため、耐磨耗性に優れることが期待され、また、難燃性、

その他の強度や弾性率が向上したものであった。

【0058】

【発明の効果】

本発明のポリオレフィン樹脂組成物はポリオレフィンマトリックス中に平均繊維径が1 μ m以下の微細なポリアミド繊維とシリカ粒子が均一に分散していると共に、ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シリカ粒子がシランカップリング剤を介して結合している。その結果として、耐磨耗性、難燃性に優れ、かつその他の強度や弾性率等が更に向上したポリオレフィン樹脂組成物を提供できる。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、そのまま、あるいは、さらに他の樹脂やゴムに強化材料・改質材料として添加するマスターバッチとして用いることで、工業製品などの用途に好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

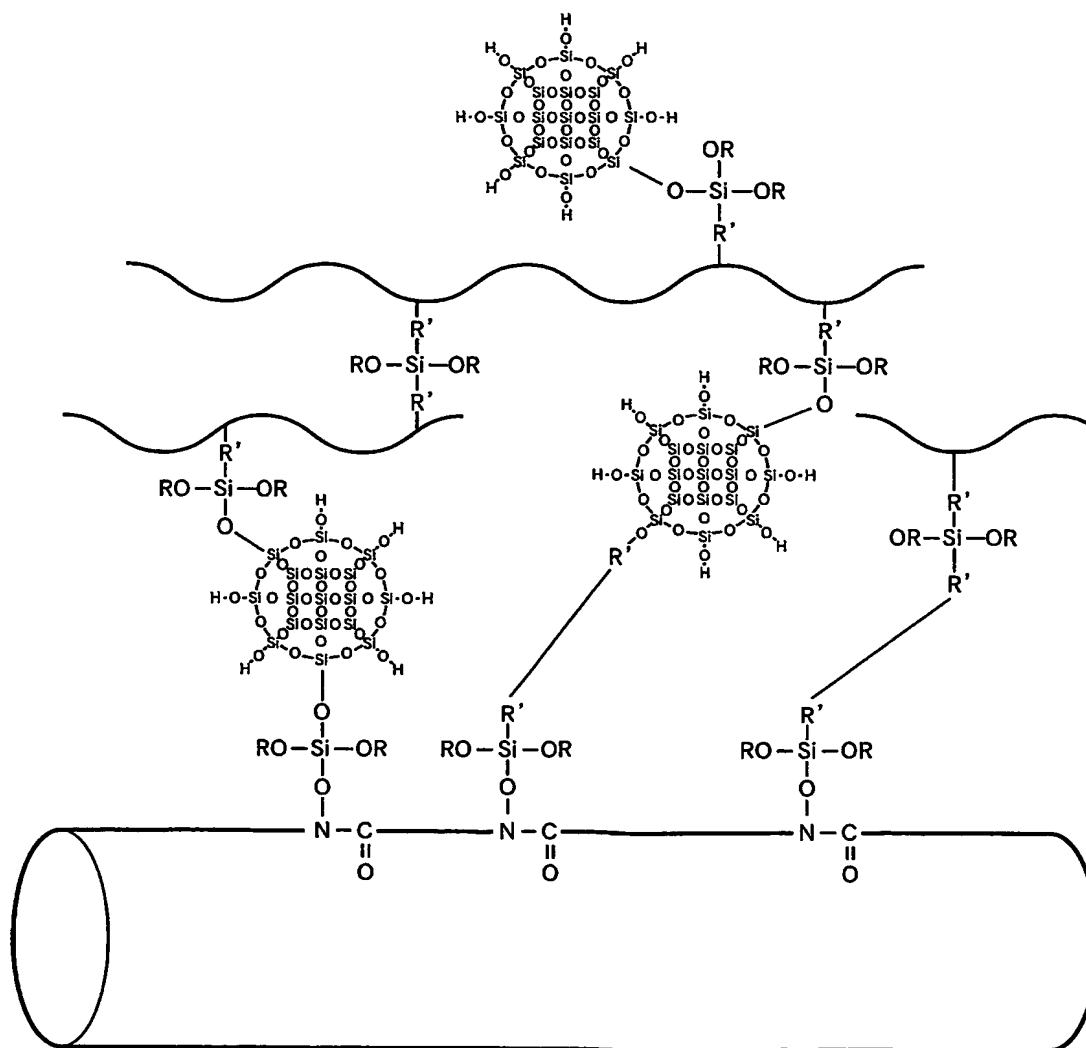
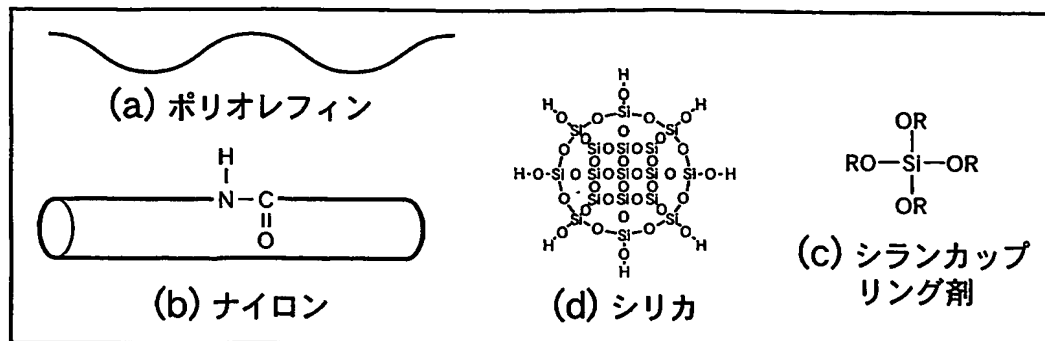
本発明のポリオレフィン樹脂組成物の推定作用機構を示す概念図である。

【図2】

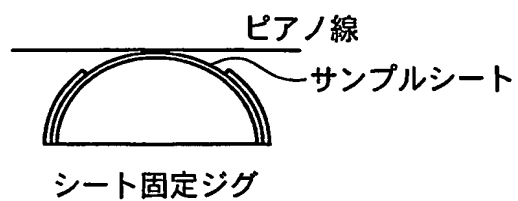
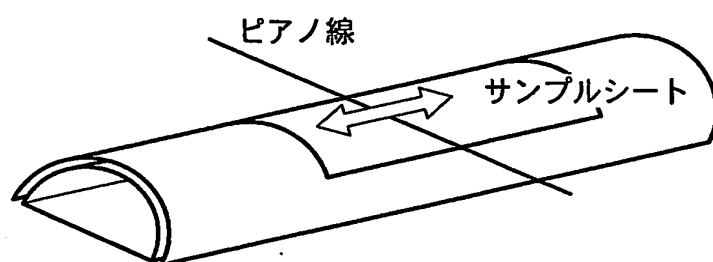
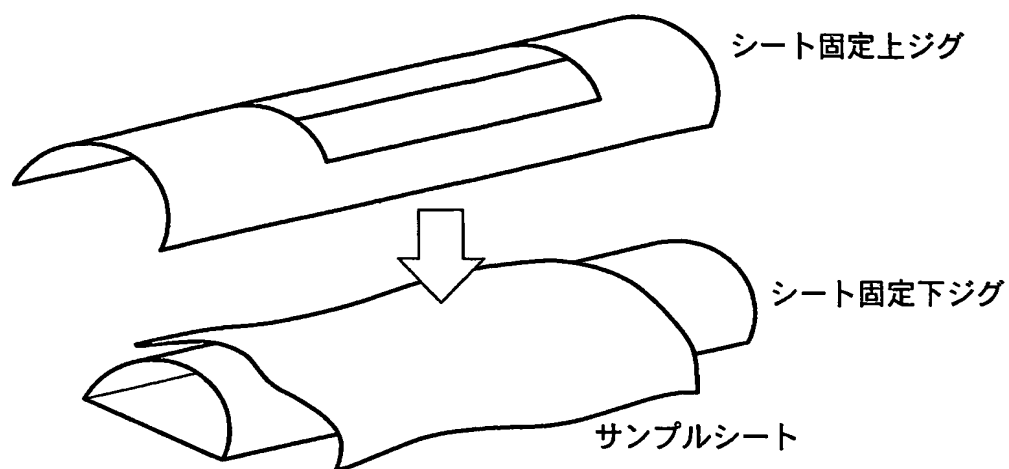
実施例における耐磨耗性の評価方法を示す概念図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐磨耗性、難燃性に優れ、かつその他の強度や弾性率等が更に向上したポリオレフィン樹脂組成物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シランカップリング剤及びシリカ粒子を含有することを特徴とし、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物とシリカ粒子とを混練するか、ポリオレフィン、シランカップリング剤及びシリカ粒子からなる樹脂組成物とポリアミドとを混練するか、または、ポリオレフィン、ポリアミド、シランカップリング剤及びシリカ粒子を混練することにより得られる。そのまま、あるいは、さらに他の樹脂やゴムに強化材料・改質材料として添加するマスターバッチとして用いることで、工業製品などの用途に好適に使用できる。

【選択図】 なし

特願2002-314846

出願人履歴情報

識別番号

[000006895]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区三田1丁目4番28号

氏 名

矢崎総業株式会社

特願 2002-314846

出願人履歴情報

識別番号

[502392434]

1. 変更年月日

2002年10月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都墨田区東向島三丁目17番8号

氏 名

大丸産業株式会社